

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-200639

(43)Date of publication of application : 21.07.1992

(51)Int.Cl.

B01J 23/72
B01J 23/80
B01J 37/32
C07C 29/149
// C07B 61/00

(21)Application number : 02-334355

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 29.11.1990

(72)Inventor : KAWAKAMI TAKAHIRO
MIURA HIROYUKI
HASHIBA IKIZOU
HATTORI YASUYUKI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR HYDROGENATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst having high activity and to produce an alcohol with high yield and high quality by carrying out the freeze drying in the process producing for catalyst precursor by using copper oxide or metallic oxide consisting essentially of copper oxide and a carrier.

CONSTITUTION: A water soluble copper salt or mixture of a water soluble copper salt and a water soluble zinc salt reacts with an alkaline agent in an aqueous media in the presence of a carrier. When precipitate is washed, dried and burnt and the catalyst precursor is produced, freeze drying is carried out at about -50-0°C and about 0.01-100Torr. Thus, obtained precipitate is kept as particulate state without solidifying to lumpy during washing or drying. Therefore, the highly active catalyst can be obtained, and when the alcohol is produced by hydrogenation of an organic carboxylic ester, high yield and high quality can be attained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-200639

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)7月21日
 B 01 J 23/72 Z 8017-4G
 23/80 Z 8017-4G
 37/32 2104-4G
 C 07 C 29/149
 // C 07 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全3頁)

⑭ 発明の名称 水素化用触媒の製造方法

⑯ 特 願 平2-334355

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 川 上 高 弘 和歌山県那賀郡岩出町中島35-18
 ⑱ 発 明 者 三 浦 宏 之 和歌山県和歌山市黒田48-2 SKファーストビル312号
 ⑱ 発 明 者 羽 柴 域 三 和歌山県和歌山市大谷845-108
 ⑱ 発 明 者 服 部 泰 幸 和歌山県和歌山市太田117 シティーハイツボボロ307号
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 肇 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

水素化用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 担体存在下に(a) 水溶性銅塩又は水溶性銅塩と水溶性亜鉛塩の混合物と(b) アルカリ剤とを水溶性媒体中にて反応させ、得られる沈澱物を水洗及び乾燥、焼成して触媒前駆体を得るに当って、上記乾燥工程を凍結乾燥にて行うことを特徴とする水素化用触媒の製造方法。
- 2 触媒前駆体中の酸化銅及び酸化亜鉛の重量比が100/0 ~ 20/80 である請求項1記載の水素化用触媒の製造方法。
- 3 請求項1記載の担体が、酸化チタン及び／又は水酸化チタンである請求項1記載の水素化用触媒の製造方法。
- 4 触媒前駆体中の酸化銅及び酸化亜鉛と酸化チタンとの重量比(A = 酸化銅 + 酸化亜鉛, B = 酸化チタン) A/B が15/85 ~ 80/20の

割合である請求項3記載の水素化用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機カルボン酸エステルを水素還元してアルコールを製造する方法に用いられる水素化用触媒の製造方法に関するものである。更に詳しくは酸化銅あるいは酸化銅を主成分とする金属酸化物と担体から構成される触媒前駆体の製造方法に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

一般にシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア等の担体を用いて、その表面に触媒成分になり得るものを担持させる触媒調製法に於いて、触媒活性を上げる目的で、表面積を大きくするために、水酸化チタン、水酸化アルミニウム等の水酸化物が担体として用いられるが、これらの担体を用いて触媒調製を行う場合、水溶性金属塩とアルカリ剤を水性媒体中で反応させて得られた沈澱物を水洗し、常圧下50 ~ 200℃の温度で乾燥する

と、用いた担体が脱水して縮合し、塊になって固化するとか、固化した触媒を粉碎して微粒化すると活性の安定した触媒が得られないと言う問題点があった。

本発明は、担体を用いて通常の方法により沈澱生成反応をおこない、得られた沈澱物を水洗、乾燥した時、塊状に固化しないで微粉末状を保持した、高活性水素化用触媒を得ることを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために本発明者等は種々研究の結果、触媒原料である水溶性金属塩の水溶液に沈澱剤としてアルカリ剤を加えて担体の存在下水性媒体中で沈澱生成反応を行わせ、得られる沈澱物を水洗、乾燥、焼成して触媒前駆体を得る際の乾燥工程を凍結乾燥で行うことにより、微粒子状の粉末触媒が容易に得られ、触媒性能も優れていることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は担体存在下に(a) 水溶性銅塩又は水溶性銅塩と水溶性亜鉛塩の混合物と(b) アル

カリ剤とを水溶性媒体中にて反応させ、得られる沈澱物を水洗及び乾燥、焼成して触媒前駆体を得るに当って、上記乾燥工程を凍結乾燥にて行うことを特徴とする水素化用触媒の製造方法に係わるものである。

本発明に於いては沈澱生成反応時の担体として、特に高表面積を得る目的で酸化チタン及び／又は水酸化チタンの如きチタン化合物を用いるのが好ましく、原料金属塩と担体とを含む水性媒体に沈澱剤としてアルカリ剤を加えて沈澱を担体上に担持させる。

本発明に於いてはかかる担持沈澱物を水洗、乾燥させる際に凍結乾燥を行うことにより、塊状にならず微粒子の粉末触媒が得られる。本発明の方法で得られた触媒前駆体は水素化反応に使用するに当たっては、常法により還元活性化して触媒として使用される。

本発明に於いて、水溶性銅塩及び亜鉛塩としては、水溶性のものなら全て使用可能である。例えば、一般的には硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム錯

塩、酢酸塩、シュウ酸塩及び塩化物が挙げられる。

チタン化合物としては、酸化物または水酸化物の何れでも良く、例えば、 TiO_2 (チタニア)、 TiO 、 Ti_2O_3 などの酸化チタン、メタチタン酸($Ti(OH)_2$)、チタン酸($Ti(OH)_4$) あるいはこれらの混合物が挙げられ、高表面積のものであるほど好ましい。又これらの担体として使い分けられるチタン化合物は、硫酸塩、塩化物及びアルコキシドの加水分解あるいは硫酸塩水溶液からの沈澱により調製される。尚担体としてはさらにアルミニウム化合物及びシリカ化合物等の触媒担体として使用可能なもので、水素化用触媒の触媒活性を損なわないものであれば使用しても差し支えない。

沈澱剤として用いられるアルカリ剤としては、アンモニア、尿素、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ剤が用いられる。

水性媒体としては、水及び水溶性有機溶媒例えば、メタノール、エタノール、グリセリン等あるいはそれらの混合物が用いられる。

触媒組成は、還元活性化前の触媒前駆体に於いて、酸化銅もしくは酸化銅と酸化亜鉛からなる複合金属酸化物中の酸化銅と酸化亜鉛との重量比は100/0 ~ 20/80 の範囲に有り、酸化チタン及び／又は水酸化チタン担体を用いた場合は酸化銅+酸化亜鉛(=A)と酸化チタン(=B)の重量組成A/B は、15/85 ~ 80/20 の割合とするのが好ましい。

本発明に於いては上記組成の触媒の沈澱生成反応を通常の方法で行い、得られた沈澱物を水洗した後凍結乾燥をすることによって微粒子粉末触媒を得る。この際先に凍結乾燥し、水洗した後乾燥すれば、水洗効率を上げることができる。凍結乾燥には通常の市販の凍結乾燥機を用い、常法で実施し得る。乾燥条件は通常 $-50 \sim 0^\circ C$ 、 $0.01 \sim 100$ Torrの範囲で実施し得るが、 $-30 \sim 0^\circ C / 0.1 \sim 1.0$ Torr の条件が好ましい。

本発明の触媒製造方法に於いては、沈澱生成反応時の水性媒体の調整pHや焼成温度の選定も重要となる。例えば、調整pHとしては2ないし11が、

又焼成温度としては 300～600℃で行うのが望ましい。

〔実施例〕

以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例－1

触媒調製

テトラプロピルチタネート $[(CH_3)_3CHO]_4Ti$ の加水分解生成物を担体原料にし、硝酸銅及び硝酸亜鉛の混合水溶液と10重量%炭酸ナトリウム水溶液を98℃にて攪拌混合することにより、pHが9のスラリーを得た。このスラリーより沈殿物を濾別し、十分水洗した後凍結乾燥（－30～0℃／0.2Torr／15Hrs.）を行い、次いで450℃で2時間焼成することにより酸化チタン担持酸化銅－酸化亜鉛の微粉末状複合酸化物を得た。

得られた複合酸化物は次のような重量組成であった。

$$CuO:ZnO:TiO_2 = 45.0\%:5.0\%:50.0\%$$

$$(CuO:ZnO = 90.0\%:10.0\%)$$

そのままでは反応に供し得なかった。そこで、2枚羽根の高速小型粉砕機で微粉碎した触媒を用いる以外は、実施例1と同様の方法で水素化反応を行った。

その結果を表－1に示す。

触媒活性評価

炭素数8～18のアルキル基を有する脂肪酸メチルエステル（ケン化価：SV＝258，酸化：AV＝0.06）150gと上記のごとく調製された触媒前駆体7.5g（エステルに対し5.0重量%）を回転攪拌式0.5ℓオートクレープに仕込み、水素圧10Kg/cm²（ゲージ圧）、温度200℃、攪拌速度800rpm、水素流通下で2時間触媒の還元活性を行った。230℃に昇温した後水素圧120Kg/cm²に昇圧し、水素流速5ℓ／分で反応を開始した。

触媒の活性比較は、触媒前駆体7.5g当りの1次反応速度定数（k）もしくはSV＝6への到達時間（T_{SV=6}）で行った（230℃、120Kg/cm²の条件では、平衡SV＝5であった）。

その結果を表－1に示す。

比較例－1

実施例－1の触媒調製方法に於いて、乾燥工程を常圧の100℃でおこなった以外はすべて実施例－1と同じ方法で製造した。

この製造条件では、得られた触媒は塊状であり、

表－1

	乾燥方法	触媒濃度 重量%	k 1／Hr	T _{SV=6} Hr
実施例－1	凍結乾燥	5.0	5.3	1.0
比較例－1	100℃／ 常圧	5.0	4.0	2.0

表－1から判るように、凍結乾燥を行った本発明の触媒の方が、SV＝6への到達時間が短く、反応速度定数が大きく、活性の高い触媒であることが判る。

〔発明の効果〕

本発明による高活性触媒を用いることにより、有機カルボン酸エステルの水添反応により相当するアルコールの製造に於いて、収率及び品質をさらに良くすることが可能になる。

出願人代理人 古谷 肇

（外3名）